



锆酸镧锂固态电解质合成过程多因素影响

雷蕾¹, 高鹏¹, 冯娜娜², 蔡坤鹏¹, 张海¹, 张扬^{1,2}

(¹清华大学能源与动力工程系, 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084;

²清华大学山西清洁能源研究院, 山西 太原 030000)

摘要: 本工作采用化学共沉淀方法合成石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 固态电解质, 借助扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、电化学阻抗谱分析等系统研究了制备过程中烧结工艺、球磨、Al元素掺杂及压片压力等参数对样品颗粒尺寸、立方相稳定、致密化行为以及最终固态电解质锂离子电导率的影响。研究表明, 热压烧结或湿法球磨均有利于提高固态电解质片的致密度, 但样品的最终离子电导率受晶相结构影响表现不佳, 相比之下干法球磨、常压烧结能够很好地合成立方相 c-LLZO 且结构中的杂相随温度升高而减少。为了解决随温度升高产生的颗粒粗化问题, 由两步烧结代替一步烧结获得小粒径、高致密度固态电解质, 同时增强了 Al 掺杂离子的稳定结构作用。最终, 干法球磨、经 750 MPa 冷压成型、1100 °C×6 h-1200 °C×20 h 两步烧结获得的 Al 掺杂 LLZO 电解质离子电导率最高, 达 1.52×10^{-4} S/cm, 这是其稳定立方结构和高致密度形貌共同作用的结果。本研究有助于推动陶瓷材料的制备与应用, 为固态电池技术研发提供指导。

关键词: 固态电解质; 化学共沉淀; 高温烧结; 铝掺杂; 球磨

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2022.0646

中图分类号: TM 911.3

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2023) 05-1625-11

The influences of multifactors in the synthesis progress on the characteristics of lithium lanthanum zirconate solid electrolytes

LEI Lei¹, GAO Peng¹, FENG Nana², CAI Kunpeng¹, ZHANG Hai¹, ZHANG Yang^{1,2}

(¹Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; ²Shanxi Research Institute for Clean Energy Tsinghua University, Taiyuan 030000, Shanxi, China)

Abstract: Lithium lanthanum zirconate ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, LLZO) solid-state electrolytes were synthesized using the chemical coprecipitation method. The effects of the operation parameters of the sintering process, ball milling, Al doping, and compression force on the grain boundary, phase, densification, and final Li^+ ion conductivity were evaluated using various characterization techniques, e. g., scanning electron microscopy (SEM), powder X-ray diffraction (XRD), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analyses. Wet ball milling using isopropanol as a grinding aid or hot-pressed sintering is beneficial for improving the density of LLZO pellets.

收稿日期: 2022-11-02; 修改稿日期: 2022-11-20。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52176116), 清华大学山西清洁能源研究院创新种子基金。

第一作者: 雷蕾 (1992—), 女, 博士, 助理研究员, 研究方向为能源功能材料制备与表征, E-mail: lei_lei@mail.tsinghua.edu.cn; 通讯作者: 张扬, 博士, 副教授, 研究方向为特殊燃料和近极限燃烧理论及应用, E-mail: yang-zhang@mail.tsinghua.edu.cn。

引用本文: 雷蕾, 高鹏, 冯娜娜, 等. 锆酸镧锂固态电解质合成过程多因素影响[J]. 储能科学与技术, 2023, 12(5): 1625-1635.

Citation: LEI Lei, GAO Peng, FENG Nana, et al. The influences of multifactors in the synthesis progress on the characteristics of lithium lanthanum zirconate solid electrolytes[J]. Energy Storage Science and Technology, 2023, 12(5): 1625-1635.

However, the Li^+ ion conductivities at room temperature of the samples is low due to their poor structures. The cubic phase structure (c-LLZO) was synthesized via dry ball milling and pressure less sintering, and the crystal structures became pure as the sintering temperature increased. To solve the subsequent problem of the grain coarsening, a two-step sintering was proposed instead of one-step sintering to synthesize LLZO electrolytes with small particle sizes and high relative density. At the same time, the effect of Al doping in stabilizing the cubic structure was also enhanced using the two-step sintering. Finally, the as-prepared Al-doped LLZO solid-state electrolyte obtained via dry ball milling, cold pressing at 750 MPa, and two-step sintering of 1100 °C for 6 h and 1200 °C for 20 h exhibited the highest ionic conductivity (1.52×10^{-4} S/cm), mainly owing to its cubic garnet structure and the highest relative density. This research will shed light on preparing and applying LLZO-related ceramic materials, providing a solid basis and guidance for developing solid-state battery technology.

Keywords: solid-state electrolytes; chemical co-precipitation; high-temperature sintering; Al doping; ball milling

固态电池处于后锂离子电池发展的最前沿, 主要结构特征是由固态电解质取代原有的液体电解质, 达到简化结构、改善安全性的目的。锆酸镧锂 ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, LLZO) 是一类具有应用潜力的石榴石型氧化物固态电解质, 存在高温介稳立方相 (cubic phase LLZO, c-LLZO) 和低温/室温稳定四方相 (tetragonal phase LLZO, t-LLZO), 四方相锂位置被完全占据而立方相存在锂空位, 该结构差异导致 t-LLZO 离子电导率比 c-LLZO 低两个数量级^[1]。在调控制备 c-LLZO 结构的基础上, 利用 Al^[2-3]、Ga^[4]、Ta^[5] 等元素进行掺杂能够进一步提升样品的稳定性和离子电导率。

LLZO 最初通过固相反应合成^[6], 随后发展了化学共沉淀^[7-9]、溶胶凝胶^[9]、火焰喷雾热解^[10]、溶剂热法^[11]、熔融盐法^[11]、电纺丝法^[12] 等众多方法。比较而言, 化学共沉淀成本低, 前驱物在原子级别混合使得合成颗粒尺寸小, 是目前常用的固态电解质合成方法之一。Langer 等^[3] 提供了化学共沉淀法制备 LLZO 的主要步骤: 将 La、Zr 及掺杂元素的硝酸盐水合物或氢氧化物溶于去离子水, 然后与一定浓度的氨溶液完成沉淀过程, 收集沉淀充分干燥后与过量的锂盐球磨均匀, 最后压片、烧结即获得目标产物。针对共沉淀实验过程众多影响因素, Shao 等^[13] 以 Li_2CO_3 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4HCO_3 为前驱物合成 LLZO, 讨论了不同烧结温度 (1150 °C、1180 °C 和 1200 °C) 保持 20 h 对材料晶型转变和离子电导率的影响, 结果表明, 烧结温

度高于 1150 °C 方能得到 c-LLZO 结构, 但是温度过高可能引起 c-LLZO 会向 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 LaAlO_3 杂相转变, 实验中 1180 °C 制备样品的离子电导率最高, 达 10^{-4} S/cm 量级。Kim 等^[14] 以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4OH 和 NaOH 为前驱物对 1200 °C 不同烧结时长 (2 h、5 h、10 h) 如何影响样品性能进行研究。2 h 烧结后样品表现为 c-LLZO 和 Li_2ZrO_3 的混合物, 5 h 和 10 h 烧结能够帮助得到纯立方相, 但较长的烧结时间会引起晶界增大, 最终 5 h 烧结样品性能最佳。对于 Al 掺杂 LLZO 固态电解质, Zhang 等^[15] 向金属氧化物原材料中添加 Al_2O_3 作为 Al 前驱物, 研究发现 0.1% (摩尔分数) 掺杂浓度下, 样品中含有 c-LLZO 主相和 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 La_2O_3 杂相; 当掺杂浓度提升至 0.2%~0.3%, 样品为纯立方相; 浓度继续升高超出 0.3%, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 再次出现。实验中离子电导率最高的样品是 $\text{Li}_{6.28}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.24}\text{O}_{12}$ ^[15]。综上所述, 当前研究人员已针对 LLZO 合成过程的烧结温度、烧结时长、Al 掺杂含量等因素进行实验研究和讨论分析, 然而前述研究的实验条件不统一, 不同制备条件之间的相互影响无法判断, 缺少相关系统研究。

本工作以固态电解质形貌、晶相结构和离子电导率为参考指标, 对 LLZO 合成过程烧结、球磨、Al 掺杂和压片压力 4 个参数之间的相互影响进行实验研究, 旨在为 LLZO 合成工艺的优化提供理论指导。

1 实验方法

1.1 样品制备

共沉淀合成 LLZO 的实验流程和变化条件如图 1 所示。

1.1.1 共沉淀过程

称取 32.475 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (La 元素物质的量浓度为 0.3 mol/L)、21.466 g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Zr 元素物质的量浓度为 0.2 mol/L) 和 1.7857 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Al 元素物质的量浓度为 0.02 mol/L, 选择性加入) 配制 250 mL 硝酸盐混合溶液, 50 °C 加热搅拌至溶液澄清, 记为溶液 1 (La 盐和 Zr 盐添加量不受 Al 掺杂影响); 称取 39.53 g NH_4HCO_3 配制 500 mL 溶液, 室温搅拌至溶液澄清, 记为溶液 2; 使用分液漏斗将溶液 1 以 3 mL/min 的流率向溶液 2 中滴加生成白色沉淀, 静置 2 h 使用布氏漏斗和真空抽滤装置收集沉淀, 然后充分干燥得到共沉淀粉末。

1.1.2 球磨

将共沉淀粉末与 7.1119 g Li_2CO_3 粉末 (过量 10%, Li 元素物质的量浓度为 0.77 mol/L, 其添加量不受 Al 掺杂影响) 置于同一球磨罐中以 400 r/min

转速球磨 8 h, 力图使 Li 盐与其他硝酸盐混合均匀。球磨过程加入 30 mL 异丙醇即为湿法球磨, 否则是干法球磨。将干法或湿法球磨后的样品放置于氧化铝坩埚中做相同的煅烧处理, 升温速率 5 °C/min, 900 °C 保温 10 h, 随后自然降温。该过程的主要目的是去除样品中的水分和有机物, 同时样品结构向四方相转变。

1.1.3 压片煅烧

称取 0.8 g 球磨后的粉末采用模压成型方式制备直径 10 mm 素坯, 压力设定为 250 MPa、500 MPa 或 750 MPa, 保压 5 min。随后放入氧化铝坩埚中加盖埋烧, 参考文献[13]将烧结温度设定为 1150、1180 和 1200 °C, 升温速率 5 °C/min, 时长为 20 h, 炉温降为室温后取出样品。作为一步烧结研究的对比实验, 两步烧结共沉淀粉体先在 1100 °C 烧结 6 h, 然后连续升温至 1200 °C 保温 20 h, 升温速率不变。为了提高一步烧结样品的致密度, 本工作还利用德国 FCT 公司生产的热压炉对退火后的样品进行热压烧结 (hot pressed sintering) 处理, 以 20 °C/min 升温速率至 1200 °C, 保温 2 h, 随炉降温, 实验过程为氩气气氛。以上所有样品名称及对应实验条件总结于表 1。

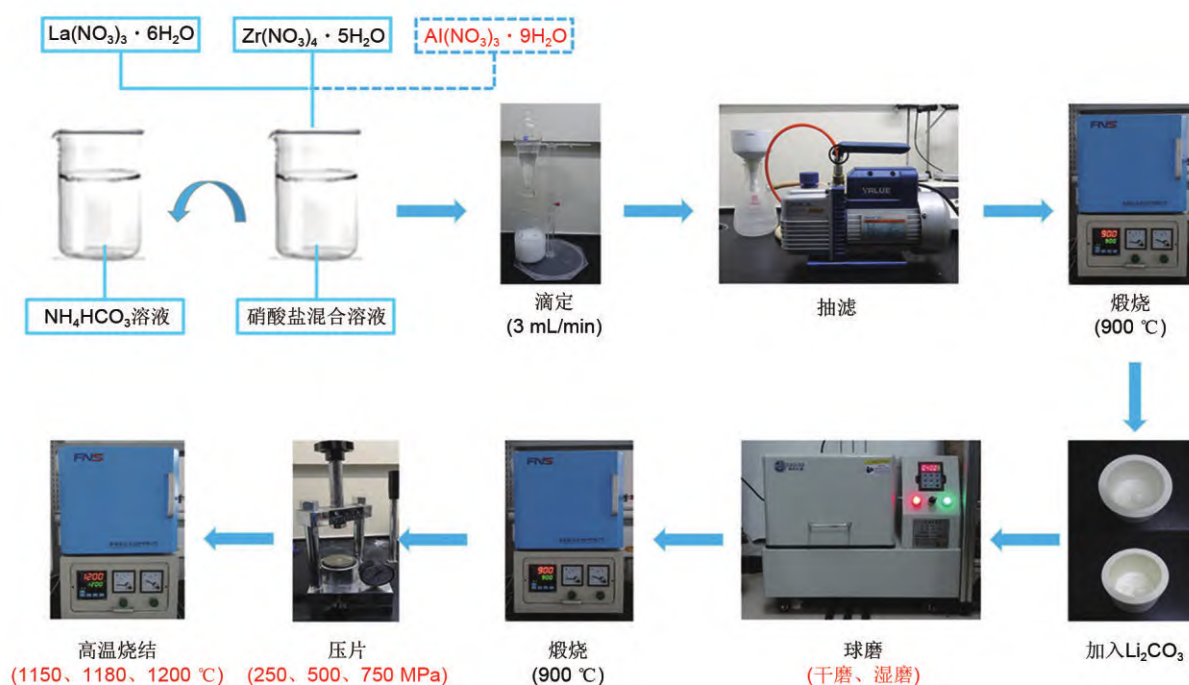


图 1 共沉淀法制备 LLZO 的流程图及实验变化条件(红字标注)

Fig. 1 Preparation of LLZO oxide ceramic electrolyte and the varying conditions (the red words)

表1 LLZO固态电解质命名及制备条件

Table 1 The naming and preparation conditions of LLZO solid state electrodes

样品名称	球磨方式	铝掺杂	压片压力/MPa	烧结温度/℃、时长/h(压力/MPa)
LLZO-1150	干法	否	250	1150 ℃×20 h
LLZO-1180	干法	否	250	1180 ℃×20 h
LLZO-1200	干法	否	250	1200 ℃×20 h
LLZO-1200-HP	干法	否	250	1200 ℃×20 h-1200 ℃×2 h(40 MPa)
Wet-LLZO-1150	湿法	否	250	1150 ℃×20 h
Wet-LLZO-1180	湿法	否	250	1180 ℃×20 h
Wet-LLZO-1200	湿法	否	250	1200 ℃×20 h
LLZAO-1150	干法	是	250	1150 ℃×20 h
LLZAO-1180	干法	是	250	1180 ℃×20 h
LLZAO-1200	干法	是	250	1200 ℃×20 h
LLZAO-1100/1200-250	干法	是	250	1100 ℃×6 h-1200 ℃×20 h
LLZAO-1100/1200-500	干法	是	500	1100 ℃×6 h-1200 ℃×20 h
LLZAO-1100/1200-750	干法	是	750	1100 ℃×6 h-1200 ℃×20 h

1.2 材料特性表征及电化学阻抗测试

使用热重分析仪(德国耐驰 NETZSCH STA 449 F3)对压片烧结前的粉末进行热重和差热分析(thermogravimetric analyses and differential scanning calorimetric, TG/DSC),测试范围10~1200 ℃,温升速率为10 ℃/min。使用X射线衍射仪(日本理学株式会社 D/max-2550)对粉末及固态电解质进行XRD(X-ray diffractometer, XRD)结构表征,测试范围10°~60°,扫描速率0.02°/s。使用冷场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM, 德国 ZEISS Merlin)对固态电解质形貌进行测试分析。

实验采用常压烧结法制备LLZO固态电解质,在此过程中样品趋于致密化。根据密度与质量和体积的关系,计算出电解质片的密度,随后与理论密度(5.11 g/cm³)相比得到样品相对密度。将氧化物陶瓷表面抛光平整至反光,去除表面杂质,以涂浆的方式制备阻塞电极。采用阻抗分析仪(上海辰华 CHI660E)测试固态电解质阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS),结合被测样品的厚度和直径计算得到离子电导率。测试过程设置10 mV偏压,有利于提高被测样品抗干扰强度,增加信噪比。需要注意的是LLZO固态电解质表面极易与空气中的水和CO₂反应生成碳酸锂进而引起样品离子电导率下降,因此,制备完成后应密封保存在干燥器皿中,并尽早完成测试。

2 结果与讨论

图2(a)展示了经900 ℃/10 h煅烧后的“干法

球磨”“湿法球磨”“干法球磨-铝掺杂”共沉淀合成粉末的XRD晶相结果,干法球磨和湿法球磨均获得四方相LLZO(ICSD:183684),干法球磨-铝掺杂主要表现为立方相结构(ICSD:182312),由此判断Al掺杂在烧结前已开始发挥稳定立方相结构的作用。应用TG/DSC对三种共沉淀粉末进行快速分析,如图2(b)~(d)所示,结果表明共沉淀粉末经历了三个主要的质量变化阶段:阶段一,室温至700 ℃区间,粉末失重曲线平缓下降,主要原因为吸附水和异丙醇的蒸发以及结合水的分解逃逸。阶段二,700~950 ℃,失重相较前一阶段更快,主要发生Li₂CO₃分解反应(Li₂CO₃→Li₂O+CO₂),所产生的CO₂逸散引起失重。760 ℃附近DSC曲线存在一个较小的吸热峰,猜测样品由此开始形成四方相。“干法球磨-铝掺杂”相较于其他两种粉末在此阶段的质量、热量变化最小,这是由于干法球磨过程未添加异丙醇,粉末中的有机杂质少,同时Al在加热过程中起到稳定结构的作用。阶段三,950~1200 ℃,质量基本保持不变,说明粉末热解基本完成,此阶段主要完成由四方相向立方相的转变^[13]。

2.1 干法球磨粉末在不同烧结条件下的表现

烧结是将粉体材料变为块体材料的过程。陶瓷烧结的方法多种多样,需要根据最终产物的性能要求进行选择。无压烧结在制备陶瓷中的应用具有生产成本低、效率高、可生产复杂零件及大规模生产等优势,缺点是因缺乏压力驱动需提高烧结温度,达到激活晶界扩散、晶格扩散以及表面扩散机制的目的^[16]。但温度过高可能引起产物成分和结构失稳发生分解,甚至加剧晶界产生。因此只有在合适的

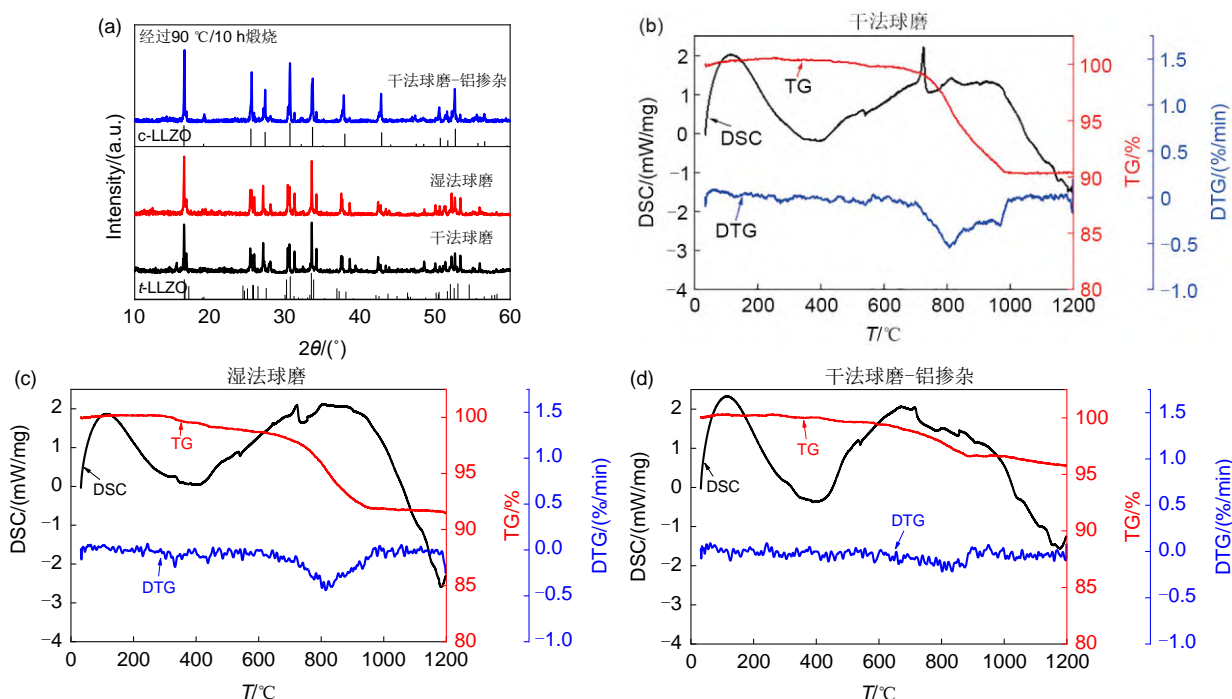
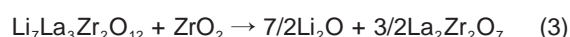
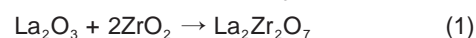


图2 共沉淀干法球磨、湿法球磨、干法球磨-铝掺杂合成粉体的(a)晶相结构和(b)~(d)热重测试曲线
 Fig. 2 (a) XRD and (b)~(d) TGA/DSC results of flame synthesised powders with dry ball-milling, wet ball-milling, and Al doped

温度范围内进行烧结才能得到目标产物。根据前述共沉淀粉体的热分析结果以及文献结果^[13,17]得到c-LLZO最佳成相温度区间为1150~1200 °C, 实验选取了1150 °C、1180 °C和1200 °C进行研究, 建立产物形貌、相组成随温度的变化关系, 干法球磨后不同温度烧结获得的样品分别标记为LLZO-1150、LLZO-1180和LLZO-1200。图3(a)~(c)展示了LLZO-1150、LLZO-1180和LLZO-1200样品断面形貌, 呈多孔结构。随着烧结温度的升高, LLZO-1150、LLZO-1180和LLZO-1200颗粒逐渐粗化, 由10 μm、12.5 μm增大至17.5 μm, 这是由于加热温度对原子的扩散能力有重要影响。随着温度的升高, 原子(特别是晶界原子)的移动和扩散能力不断增强, 晶粒之间并吞速度加剧, 表现为图3中的颗粒尺寸增大^[13]。LLZO-1150、LLZO-1180和LLZO-1200样品的相对密度为81.1%、82.7%、82.7%。相比之下, 热压烧结处理的样品LLZO-1200-HP具有极高的致密度——97.7%, 质地坚硬, 图3(d)展示了金刚石切割样品的截面图, 不易分辨颗粒尺寸。

图3(e)为固态电解质的XRD结果, LLZO-1150、LLZO-1180和LLZO-1200-HP呈现立方相和四方相混合结构, 结构中还可能含有焦绿石La₂Zr₂O₇和La₂O₃

杂相。其中, La₂Zr₂O₇可能的生成路径有两个: 一个是La₂O₃或La(OH)₃与ZrO₂的直接反应生成, 分别如式(1)和式(2)所示; 另一个是LLZO由于锂元素挥发发生分解所致, 如式(3)所示。当烧结条件为1200 °C常压烧结, 样品表现为完全的立方相, 受Al₂O₃坩埚影响存在小部分LaAlO₃。



2.2 湿法球磨粉末在不同烧结温度下的表现

干法球磨过程粉末样品极易结块贴壁, 因此尝试湿法球磨, 参考传统固相反应常用的乙醇、异丙醇助磨剂^[17-18], 本工作选择异丙醇进行湿磨。图4所示为湿法球磨样品在1150 °C、1180 °C和1200 °C烧结得到的样品(分别标记为Wet-LLZO-1150、Wet-LLZO-1180和Wet-LLZO-1200)的断面形貌和晶相结构。与干法球磨[图3(a)~(c)]相比, 湿法球磨在助磨剂的帮助下能够获得更细小均匀的颗粒, 致使烧结后的陶瓷样品晶间融合更好^[18]。随着温度的升高, Wet-LLZO-1150、Wet-LLZO-1180、Wet-LLZO-1200样品晶界尺寸逐渐减小, 相对密度分别为89.6%、90.0%、92.4%, 明显高于干法球

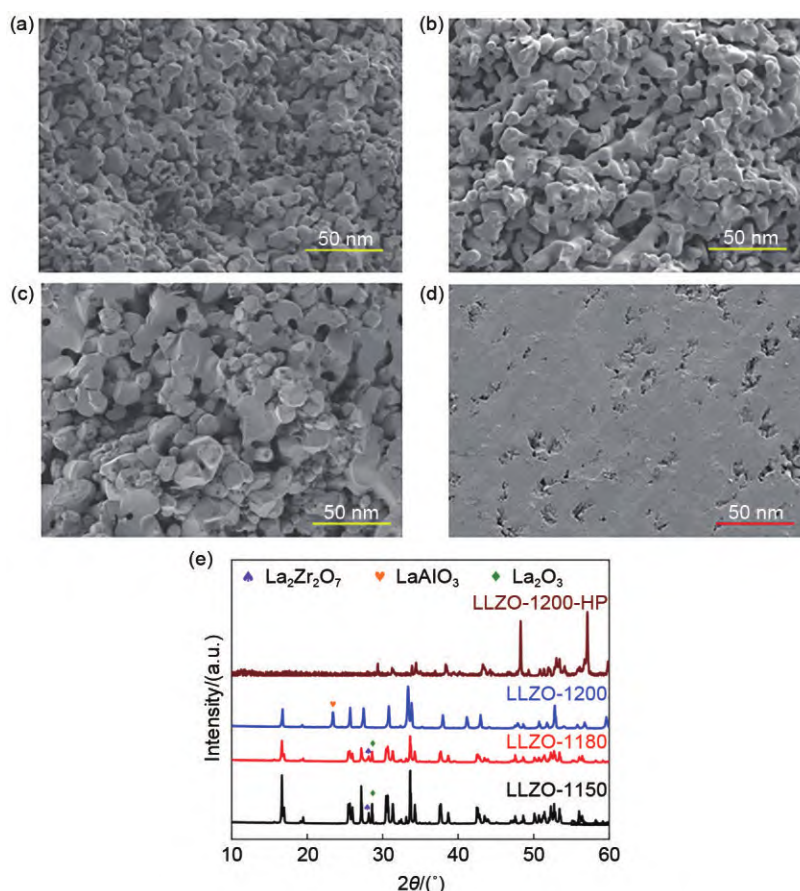


图3 干法球磨合成粉体经1150 °C、1180 °C、1200 °C常压烧结以及1200 °C/40 MPa热压烧结所获得固态电解质的(a)~(d)断面形貌和(e)晶相结构

Fig. 3 (a)~(d) SEM images and (e) XRD results of LLZO pellets prepared with dry ball-milled powders and sintered at 1150 °C, 1180 °C, 1200 °C in a muffle furnace and hot pressed sintering with 1200 °C/40 MPa

磨样品。与干法球磨结果相同，颗粒尺寸呈现随温度升高而增大的趋势(20 μm、26 μm、40 μm)，且大于相同温度下干法球磨样品的颗粒尺寸。图4(d)所示为XRD测试结果，曲线噪音明显，这是由于醇类助磨剂引发Li损失(Li⁺/H⁺交换)^[18-19]影响了后续烧结过程和最终样品结构。与标准卡片对比得到，三个样品的XRD特征峰位置符合c-LLZO，但相对峰强不相符。衍射角2θ=44°位置存在一个明显突出的特征峰，可能对应c-LLZO、t-LLZO或Li₂ZrO₃ (PDF#33-083)等多种晶相结构，无法判定为其一或混合结构。总之，利用异丙醇作助磨剂进行湿法球磨能够很好地提高固态电解质片的致密度，但是对晶型结构负面影响较大。

2.3 干法球磨-Al掺杂粉末在不同烧结温度下的表现

基于2.1和2.2节实验结果，接下来选择干法球磨完成Al掺杂LLZO固态电解质制备。Al掺杂产生

锂空位是稳定LLZO立方相结构的常用手段，已有研究表明，0.2~0.24 mol的Al掺杂产生0.4~0.48 mol锂空位，能够有效稳定立方相石榴石结构^[15,20]，过量铝会导致烧结后的样品晶界处形成LiAlO₂、LaAlO₃等副产物^[2]，因此本工作选择0.2 mol铝掺杂研究1150 °C、1180 °C和1200 °C等烧结温度对固态电解质性能的影响(样品分别标记为LLZAO-1150、LLZAO-1180和LLZAO-1200)。观察图5中LLZAO-1150、LLZAO-1180、LLZAO-1200样品的断面形貌，与图3对比发现Al掺杂对LLZO样品颗粒尺寸影响不大，致密度在80.4%~83.3%范围内。图5(d)展示了Al掺杂样品在1150 °C、1180 °C和1200 °C温度下烧结所得样品的XRD结果，虽然含有少量La₂Zr₂O₇、LaAlO₃但主晶相均为c-LLZO结构，对比未掺杂样品仅在1200 °C烧结温度获得立方相的情况说明Al掺杂能有效降低了LLZO由四方相向立方相转变的温度。

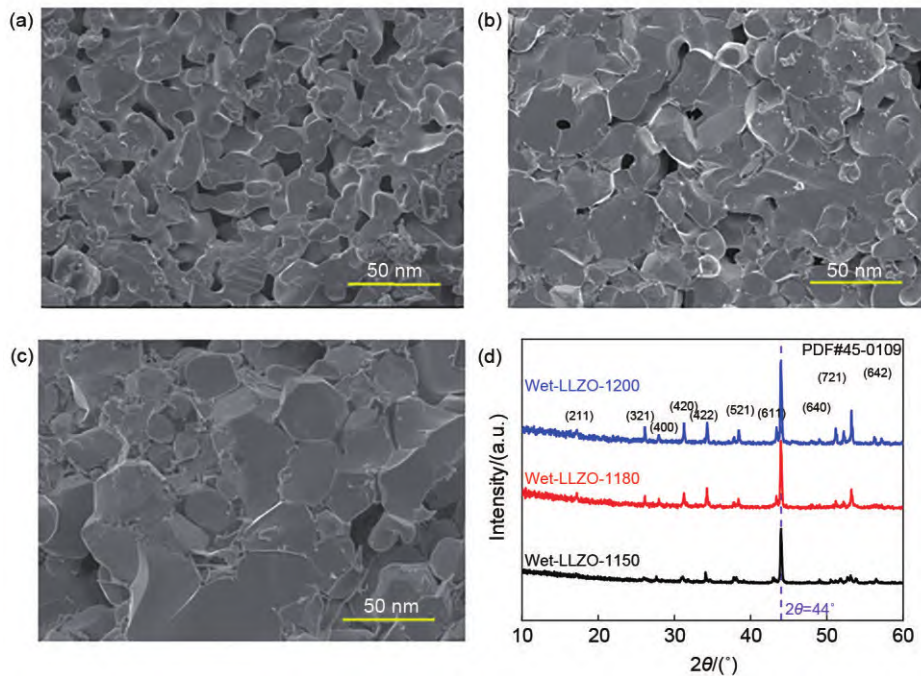


图 4 湿法球磨合成粉体经 1150 °C、1180 °C 和 1200 °C 常压烧结获得固态电解质的(a)~(c)断面形貌和(d)晶相结构
 Fig. 4 (a)–(c) SEM images and (d) XRD results of LLZO pellets prepared with wet ball-milled powders and sintered at 1150 °C, 1180 °C, and 1200 °C

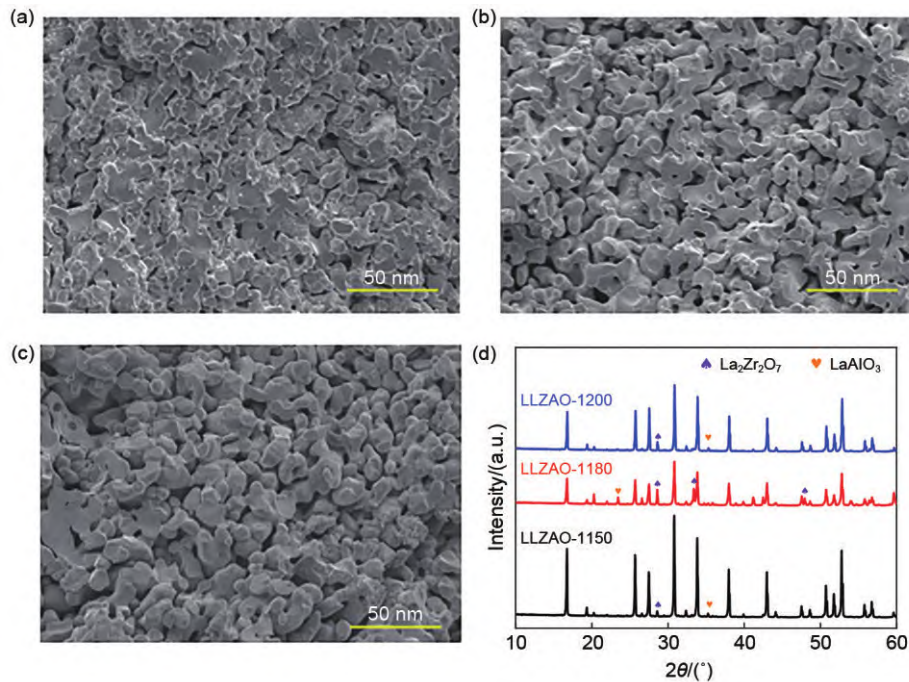


图 5 干法球磨掺铝粉体经 1150 °C、1180 °C 和 1200 °C 常压烧结获得固态电解质的(a)~(c)断面形貌和(d)晶相结构
 Fig. 5 (a)–(c) SEM images and (d) XRD results of Al doped LLZO pellets prepared with dry ball-milled powders and sintered at 1150 °C, 1180 °C, and 1200 °C

分析其原因为 1 个 Al³⁺ 离子取代 1 个 Li⁺ 离子会产生两个 Li 空位，而 Li 空位浓度增加提高了立方相结构的稳定性。

2.4 干法球磨-两步烧结在不同压片压力下的表现
 烧结过程总是伴随着晶(颗)粒的快速生长，结合前述实验结果还得到结论——随着烧结温度的提

高颗粒尺寸增大, 这些不利于材料的致密化。针对这一问题, Chen等^[21]利用晶界扩散和晶界迁移之间的动力学差异设计了两步烧结方法, 先将素坯加热到一个温度T1使样品致密度达到一个较高的水平, 然后改变温度至T2, 长时间保温使烧结体完成致密化发展。该方法在SiC^[22]和Al₂O₃^[23]陶瓷制备中应用较多, 起到降低烧结温度、控制晶(颗)粒尺寸、提高材料结晶度和致密度等综合作用。与图5(c)中的LLZAO-1200相比, 图6(a)所示LLZAO-1100/1200-250样品制备过程采用1100 °C/6 h+1200 °C/20 h两步烧结取代1200 °C/20 h一步烧结, 获得

的组织结构更精细均匀不至于过分粗化, 粒径约10 μm, 相对密度由83.3%提高至92.7%。考虑到冷压脱模的可接受程度, 随后增大压片压力至500 MPa、750 MPa, 分别得到样品LLZAO-1100/1200-500和LLZAO-1100/1200-750, 断面形貌无明显变化, 致密度稍有提升[图6(b)、(c)]。众所周知, 氧化物陶瓷材料的断裂强度受晶体颗粒尺寸影响较大——颗粒尺寸越小材料的断裂强度越高^[4], 因此, 两步烧结得到的由小尺寸颗粒组成的LLZO固态电解质具有更好的机械性能, 这在全固态锂离子电池实际应用中具有积极作用。

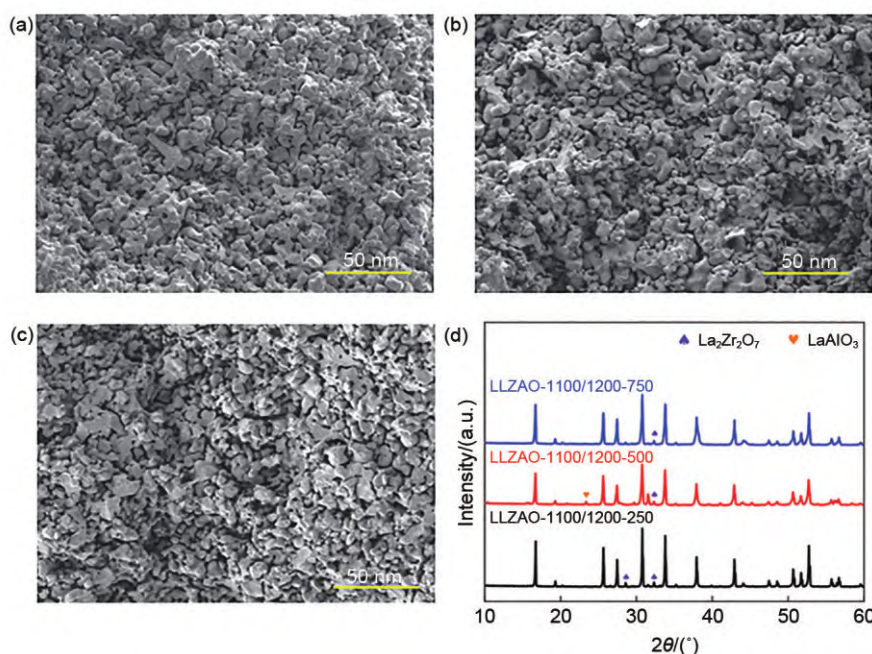


图6 干法球磨掺铝粉体经250 MPa、500 MPa、750 MPa压片及两步烧结获得固态电解质的(a)~(c)断面形貌和(d)晶相结构

Fig. 6 (a)~(c) SEM images and (d) XRD results of Al doped LLZO pellets prepared with dry ball-milled powders and 250 MPa, 500 MPa, and 750 MPa tableting followed by two-step sintering

对比图6(d)两步烧结与图5(d)一步烧结XRD结果得到结论, Al掺杂固态电解质致密度提升致使样品立方相结构越纯, 与文献[24]实验结果相一致。由图2所示热重分析结果可知, 950 °C以上温度样品发生由四方相向立方相转变的过程, 因此, 两步烧结为c-LLZO形成提供了充分的动力学反应时间, 抑制了第二相产生。

2.5 离子电导性能比较分析

图7展示了上述所有样品在常温下的EIS测试结果, 曲线主要由高频部分的圆弧和低频部分的线段组成。一个圆弧导致较难区分晶粒阻抗和晶界阻

抗, 参照文献[7, 13]将R-C半圆与直线段间拐点的实部数值记为固态电解质的总阻抗, 进一步通过公式 $\sigma=L/(R \times S)$ (L为样品厚度, 1~2 mm; S为电极有效面积, 0.5~0.8 cm²)计算得到各固态电解质样品的离子电导率, 总结于表2。直线部分代表了电解质与两侧Ag阻塞电极以及导线连接之间的阻抗, 受样品厚度、表面粗糙度及银浆涂抹是否均匀等实验误差影响, 直线段表现略有差异, 而非理论给出的45°斜线段, 这种情况也同样出现在其他文献^[7]中。结合图7(a)~(b)分析, 无论湿法还是干法球磨, 随着烧结温度的升高样品离子电导率均呈现上升趋势, 整体

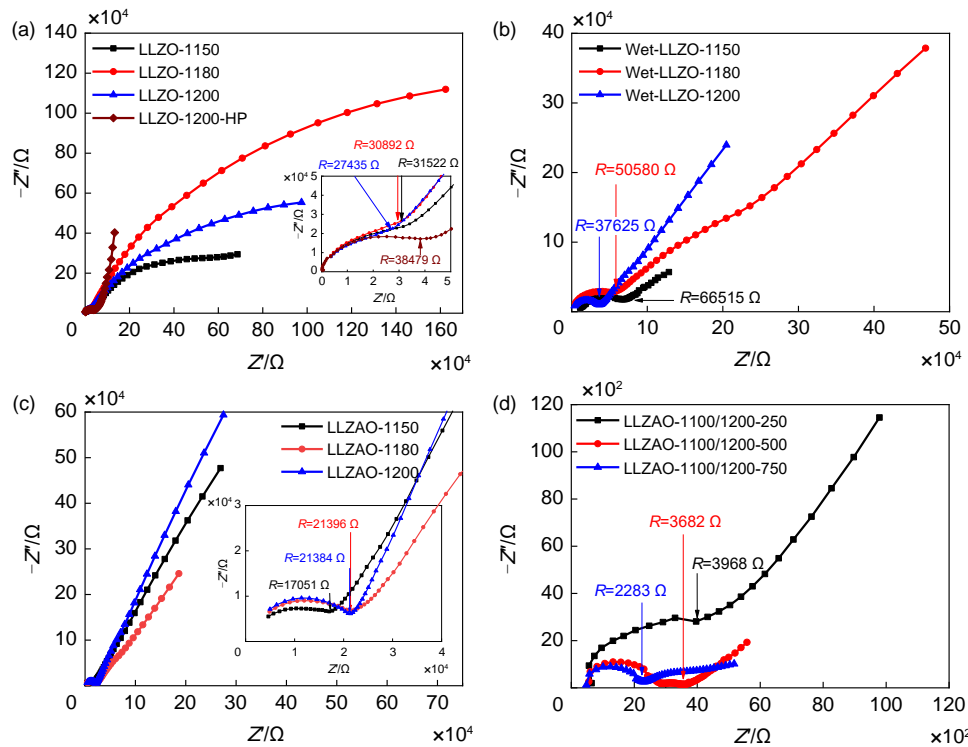


图 7 (a)干法球磨; (b)湿法球磨; (c)干法球磨 Al 掺杂和(d)干法球磨-两步烧结合成 LLZO 固态电解质的阻抗谱图 (内插图为高频段数据放大结果)

Fig. 7 EIS profiles of LLZO pellets prepared with (a) dry ball milling; (b) wet ball milling; (c) Al doping; and (d) two-step sintering (The inset is an enlarged view of the high-frequency section)

表 2 共沉淀合成 LLZO 固态电解质的颗粒尺寸、相对密度和室温离子电导率

Table 2 The particle size, relative density, and ionic conductivity at room temperature of LLZO solid state electrodes by co-precipitation method

样品	颗粒尺寸/ μm	相对密度/%	离子电导率/(S/cm)	数据来源
LLZO-1150	10	81.1	1.23×10^{-5}	本工作
LLZO-1180	12.5	82.7	1.26×10^{-5}	本工作
LLZO-1200	17.5	82.7	1.42×10^{-5}	本工作
LLZO-1200-HP	—	97.7	6.66×10^{-6}	本工作
Wet-LLZO-1150	20	89.6	7.69×10^{-6}	本工作
Wet-LLZO-1180	26	90.0	9.95×10^{-6}	本工作
Wet-LLZO-1200	40	92.4	1.06×10^{-5}	本工作
LLZAO-1150	10	81.5	2.28×10^{-5}	本工作
LLZAO-1180	14	80.4	1.82×10^{-5}	本工作
LLZAO-1200	16	83.3	1.82×10^{-5}	本工作
LLZAO-1100/1200-250	10	92.7	8.82×10^{-5}	本工作
LLZAO-1100/1200-500	10	92.9	9.37×10^{-5}	本工作
LLZAO-1100/1200-750	10	93.1	1.52×10^{-4}	本工作(最佳样品)
LLZO	略大于 10	略大于 90	2×10^{-4}	参考文献[13]
Al-LLZO	6.23	86.8	2.02×10^{-4}	参考文献[8]
Al-LLZO	10	80	2.8×10^{-6}	参考文献[15]
Al-LLZO	5	57	6.3×10^{-5}	参考文献[3]
Ta-LLZO	15	92	6.9×10^{-4}	参考文献[5]
Ti-LLZO	8	90.7	1.91×10^{-4}	参考文献[7]

而言干法球磨样品的离子电导率高于湿法球磨样品,与其较好的晶相结构直接相关。Zheng等^[18]在固相反应干法球磨、湿法球磨制备Ta掺杂LLZO固态电解质实验中得到相同结论,但样品在形貌和致密度等方面的表现与本工作结果不尽相同,值得进一步探究。对干法球磨样品做进一步的热压烧结处理能够提升其致密度,但延长的制备时间致使样品结构由原来的立方相转变为四方相和立方相混合结构,进而导致离子电导率下降。观察图7(c),Al掺杂样品阻抗值明显低于未掺杂样品,尤其LLZAO-1150表现优异,其电导率(2.28×10^{-5} S/cm)达到未掺杂样品LLZO-1150(1.23×10^{-5} S/cm)的1.85倍。从晶体结构角度分析,Al³⁺促进LLZO固态电解质离子电导率的方式包括:①搭建各向同性三维Li扩散路径;②Li位点和Li离域紧密错落排列利于Li快速扩散;③Li空穴浓度高致使立方相结构稳定^[25]。图7(d)为两步烧结样品的阻抗谱结果,在Al掺杂基础上进一步提高了样品离子电导率,其作用原理为两步烧结有效抑制了颗粒粗化,降低了样品的活化能,同时,Al元素与其他原料充分反应减少了LaAlO₃杂质含量,该物质是锂离子传导的惰性相,其存在会对锂离子输运产生不利影响。随着压片压力的增加,样品致密度稍有提高,导致离子电导率提升,因此LLZAO-1100/1200-750室温离子电导率最高,达 1.52×10^{-4} S/cm。

表2还汇总了本工作实验与其他发表文献中使用化学共沉淀方法合成LLZO固态电解质样品的颗粒尺寸、相对密度和室温离子电导率等物理化学性能。首先观察颗粒大小,文献中样品颗粒尺寸在15 μm以下,由于颗粒尺寸随着烧结温度的升高而增加,本工作1200 °C烧结样品以及湿法球磨样品的颗粒尺寸超出此范围,采用干法球磨-两步烧结有效改善了颗粒粗化问题,使粒径保持在10 μm。其次,对比本工作与其他文献的相对密度、离子电导率结果得到,固态电解质离子电导率大小的决定因素是其晶相结构,增强致密度有利于提升离子电导率。总体而言,本工作最佳样品LLZAO-1100/1200-750的室温离子电导率处于现有结果较好水平。

3 结 论

本工作报道了化学共沉淀法合成石榴石型

LLZO固态电解质过程多个实验参数(烧结工艺、球磨、Al掺杂以及压片压力)对样品最终性能的影响。综合形貌、晶相结构和离子电导率三方面评价得到以下主要结论:①样品颗粒尺寸和颗粒间孔隙均随烧结温度升高同时增大;②热压烧结能够获得致密度极高的固态电解质样品,但在本实验中表现为过长的样品处理时间影响了立方相结构的稳定性;③利用异丙醇作助磨剂进行湿法球磨对固态电解质的影响同时反映在晶面组成和颗粒接触形貌两方面,提高样品致密度的同时阻碍了c-LLZO晶相的形成,导致电导率不升反降;④Al掺杂在烧结前后均具有稳定c-LLZO结构的作用,针对掺杂样品进行两步烧结能够解决一步高温烧结粒径粗化的问题,同时所获得样品的立方相结构更纯、固态电解质更加致密。其主要原因为两步烧结为c-LLZO形成提供了充分的动力学反应时间,同时抑制了惰性相的产生。最终,Al掺杂两步烧结样品Al-1100/1200-750 MPa电导率最高,达 1.52×10^{-4} S/cm,归功于其稳定而致密的高导电立方相结构。上述合成LLZO的方法及工艺过程控制从热力学和动力学条件上决定了材料形貌结构,有望为LLZO固态电解质及其复合电解质合成提供参考。

参 考 文 献

- [1] 翟艳芳,杨冠明,侯望墅,等. 溶剂热法合成三维花瓣状石榴石型固态电解质及其在固态聚合物电解质中的应用[J]. 储能科学与技术, 2021, 10(3): 905-913.
ZHAI Y F, YANG G M, HOU W S, et al. Solvothermal synthesis of three-dimensional petal garnet solid electrolyte and its application in solid polymer electrolyte[J]. Energy Storage Science and Technology, 2021, 10(3): 905-913.
- [2] ZHUANG L B, HUANG X, LU Y, et al. Phase transformation and grain-boundary segregation in Al-Doped Li₇La₃Zr₂O₁₂ ceramics[J]. Ceramics International, 2021, 47(16): 22768-22775.
- [3] LANGER F, GLENNEBERG J, BARDENHAGEN I, et al. Synthesis of single phase cubic Al-substituted Li₇La₃Zr₂O₁₂ by solid state lithiation of mixed hydroxides[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 645: 64-69.
- [4] SU J M, HUANG X, SONG Z, et al. Overcoming the abnormal grain growth in Ga-doped Li₇La₃Zr₂O₁₂ to enhance the electrochemical stability against Li metal[J]. Ceramics International, 2019, 45(12): 14991-14996.
- [5] ZHANG X X, OH T S, FERGUS J W. Densification of Ta-doped garnet-type Li_{6.75}La₃Zr_{1.75}Ta_{0.25}O₁₂ solid electrolyte materials by sintering in a lithium-rich air atmosphere[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2019, 166(15): doi: 10.1149/2.1031915jes.

- [6] MURUGAN R, THANGADURAI V, WEPPNER W. Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(41): 7778-7781.
- [7] WANG T, ZHANG X, YAO Z R, et al. Processing and enhanced electrochemical properties of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{12}$ solid electrolyte by chemical Co-precipitation[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2020, 49(8): 4910-4915.
- [8] MANN M, KÜPERS M, HÄUSCHEN G, et al. Evaluation of scalable synthesis methods for aluminum-substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes[J]. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2021, 14(22): doi: 10.3390/ma14226809.
- [9] TIAN Y, ZHOU Y, LIU Y, et al. Formation mechanism of sol-gel synthesized $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ and the influence of abnormal grain growth on ionic conductivity[J]. *Solid State Ionics*, 2020, 354: doi: 10.1016/j.ssi.2020.115407.
- [10] ALI M Y, ORTHNER H, WIGGERS H. Spray flame synthesis (SFS) of lithium lanthanum zirconate (LLZO) solid electrolyte[J]. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2021, 14(13): doi: 10.3390/ma14133472.
- [11] ZHANG Y, LIU A D, SHI Z M, et al. Microstructure and ion conductivity of Al-LLZO solid electrolyte prepared by molten salt and cold sintering process[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2022, 19(1): 320-331.
- [12] WANG Y F, LIU T, LIU C W, et al. Solid-state lithium battery with garnet $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ nanofibers composite polymer electrolytes[J]. *Solid State Ionics*, 2022, 378: doi: 10.1016/j.ssi.2022.115897/115897.
- [13] SHAO C Y, LIU H X, YU Z Y, et al. Structure and ionic conductivity of cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte prepared by chemical co-precipitation method[J]. *Solid State Ionics*, 2016, 287: 13-16.
- [14] KIM K W, YANG S H, KIM M Y, et al. Cubic phase behavior and lithium ion conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ prepared by co-precipitation synthesis for all-solid batteries[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 36: 279-283.
- [15] ZHANG X X, FERGUS J. Phase content and conductivity of aluminum- and tantalum-doped garnet-type lithium lanthanum zirconate solid electrolyte materials[J]. *ECS Meeting Abstracts*, 2017, (6): 567.
- [16] 王松杰. $\text{TiB}_2\text{-TiC}$ 和 $\text{TiB}_2\text{-TiN}$ 复合材料无压烧结工艺研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [17] 黄冕. 锆酸镧锂固态电解质的制备及电化学性能表征[D]. 北京: 清华大学, 2014.
- [18] HUANG M. Preparation and electrochemical characterization of lithium lanthanum zirconium oxide as solid electrolyte[D]. Beijing: Tsinghua University, 2014.
- [19] ZHENG H P, LI G Y, LIU H Z, et al. Influence of dry and wet milled LLZTO particles on the sintered pellets[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 106(1): 274-284.
- [20] WOOD M, GAO X S, SHI R P, et al. Exploring the relationship between solvent-assisted ball milling, particle size, and sintering temperature in garnet-type solid electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 484: doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.229252.
- [21] RANGASAMY E, WOLFENSTINE J, SAKAMOTO J. The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Solid State Ionics*, 2012, 206: 28-32.
- [22] CHEN I W, WANG X H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth[J]. *Nature*, 2000, 404(6774): 168-171.
- [23] 艾俊迪. 烧结制度及添加剂对反应烧结碳化硅过程的作用机理[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2020.
- [24] AI J D. Mechanism of sintering system and additives on reactive sintering of silicon carbide[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2020.
- [25] 高昌乐, 王子敬, 刘凯凯, 等. 两步常压烧结工艺对氧化铝陶瓷制备及性能的影响[J]. *铸造技术*, 2017, 38(6): 1269-1273.
- [26] GAO C L, WANG Z J, LIU K K, et al. Effect of two-step pressureless sintering process on preparation and properties of alumina ceramics[J]. *Foundry Technology*, 2017, 38(6): 1269-1273.
- [27] WOLFENSTINE J, SAKAMOTO J, ALLEN J L. Electron microscopy characterization of hot-pressed Al substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(10): 4428-4431.
- [28] GEIGER C A, ALEKSEEV E, LAZIC B, et al. Crystal chemistry and stability of " $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ " garnet: A fast lithium-ion conductor[J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(3): 1089-1097.